

-734433- |

На правах рукописи

АЮПОВ МНАВАР ИСМАГИЛОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА СВОЙСТВА
РЕЗИНО-МЕТАЛЛОКОРДНЫХ СИСТЕМ**

05.17.06-Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань-2003

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете и
ОАО "Нижнекамскшина"

Научные руководители:

доктор технических наук,
профессор **Светослав** Исаакович Вольфсон

доктор химических наук,
профессор Евгений Сергеевич **Нефедьев**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Владимир Михайлович **Ланцов**

кандидат технических наук
Нина Павловна **Сафина**

Ведущая организация:

ФГУП "НИИ шинной промышленности"

Защита состоится 5 марта 2003г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета **Д212.080.01** при Казанском государственном технологическом университете по
адресу: 420015 г. **Казань**, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного
технологического университета

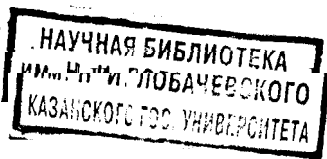
Автореферат разослан 27.01. 2003г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

кандидат технических наук, доцент



Н.А.Охотина



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Одной из ведущих отраслей промышленности Татарстана **является** шинная промышленность. Технология производства и эксплуатационные характеристики шин во многом определяются качеством используемых материалов (резиновая смесь, армирующие материалы). Важной проблемой в технологии изготовления шин является обеспечение прочной адгезионной связи в системе латунированный **металлокорд-резина**. С ростом объема производства радиальных легковых и грузовых **шин**, а также в связи с разработкой **конструкции** грузовых и автобусных шин с **металлокордом** в каркасе и брекре, эта проблема становится все более значительной. Как показывает **практика**, низкая адгезия между металлокордом и резиной является слабым местом шин, что служит причиной ее преждевременного разрушения, особенно при эксплуатации на неусовершенствованных дорогах при больших ударных нагрузках. Примерно в 80% случаев плохое качество шин связано с низкой адгезией между металлокордом и резиной.

Поэтому, создание надежной адгезионной связи в системе металлокорд-резина составляет одну из актуальных научно-технических проблем в шинном производстве и выдвигает на первый план комплекс мер по улучшению технических характеристик шин как композиционных материалов.

Целью **настоящей** работы явилось: с учетом собственных представлений о механизме адгезии и способах ее улучшения разработка надежной адгезионной связи в системе латунированный металлокорд-резина путем использования в рецептуре резиновой смеси полисульфидных **олигомеров**.

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие задачи:

- провести сравнение спектров ЭПР образцов отечественных шин, выпускаемых ЗМШ ОАО "Нижнекамскшина" и импортного аналога фирмы "Гудир";
- провести анализ влияния молекулярных характеристик (молекулярной массы и степени **разветвленности**) ПСО на адгезионные и эксплуатационные характеристики, и установить оптимальные характеристики ПСО и его содержание в резиновой смеси;
- использовать **ЭПР-спектроскопию** и **электронно-зондовый** микроанализ для исследования механизма влияния ПСО на структуру межфазного слоя в системе **резина-металлокорд**;
- провести всесторонние испытания разработанных композиций и осуществить практическую реализацию результатов работы.

Научная новизна работы. Впервые была установлена корреляционная зависимость между **интенсивностью** сигнала ЭПР радикалов сажи и физико-механическими показателями **вулканизатов**. Предложен механизм влияния ПСО на **формирование** сульфидной пленки в межфазной области резина-металлокорд.

Практическая значимость работы заключается в том, что с использованием ПСО разработана рецептура брекерной резиновой смеси, обладающей улучшенным комплексом физико-механических и эксплуатационных характеристик по сравнению с промышленной. Разработан эффективный экспресс-метод для оценки качества выпускаемых шин.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: на международной конференции по каучуку и резине "IRC 97" в Малайзии, на 7 и 8 российских научно-практических конференциях "Резиновая промышленность. Сырье, материалы, **технология**" г.Москва, 2000, 2001гг., на 1 Всероссийской конференции по каучуку и **резине**. в Москве в 2002г.

По результатам исследований опубликовано: 1 монография, 2 статьи, 2 тезисов докладов, имеется один патент.

Структура и объем **работы**. Диссертация состоит из **введения**, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 102 наименования, и приложения. Работа содержит 93 страниц машинописного **текста**, иллюстрирована 14 рисунками и содержит 30 таблиц.

В руководстве работы принимала участие кандидат химических наук, **доцент** **Миракова Т.Ю.**

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов были использованы покрышки, выпускаемые заводом массовых шин ОАО «**Нижнекамскшина**» и образцы ПСО, синтезированные через «соли Бунте», а также полученные по промышленной технологии.

В работе использовали методы исследования: ЭПР –спектроскопия, **электронно-зондовый** микроанализ, стандартные методы исследования физико-механических свойств.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование образцов радиальных шин ОАО «Нижнекамскшина» методом ЭПР.

С целью изучения механизма влияния рецептуры резины на прочностные показатели соединения резина-корд, испытанию были подвергнуты образцы **шин**, выпускаемых Нижнекамским заводом массовых **шино** ОАО «Нижнекамскшина». Типичная шина имеет конструкцию представленную на рис. 1.

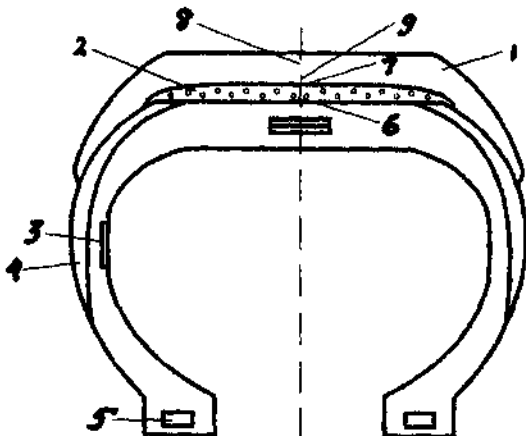


Рис. 1. Принципиальная схема шины. 1-протектор, 2-брекер, 3-каркас, 4-боковина, 5- бортовое кольцо, 6,7,8,9-срезы шин, исследованные методом ЭПР.

Испытания проводились методом электронного парамагнитного **резонанса**. Образцы представляли из себя срезы шин в ее различных областях. На рис. 1 цифрами 6,7,8,9 отмечены эти области. На рис. 2 представлен общий вид получаемого спектра ЭПР.

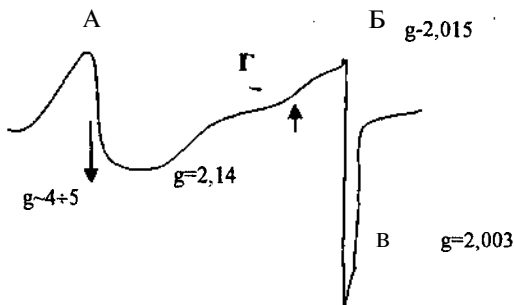


Рис. 2. Общий вид спектра ЭПР среза шины.

Здесь А - сигнал от комплексов ионов металлов (Fe, Co), Б и В - сигналы от тех. углерода (свободные радикалы сажи) и Г - сигнал от серного радикала. Кроме того, в пробе № 6 всех образцов шин наблюдается сложный спектр от марганца.

Было исследовано по 5 образцов каждой модели шины. Анализировались ширина и интенсивность линии электронного парамагнитного резонанса, а также величина g -фактора. g -Фактор отвечает за химическое окружение неспаренного электрона. Средние арифметические значения параметров сигналов ЭПР спектров образцов представлены в табл. 1,2.

Таблица 1. Интенсивность линий ЭПР спектров образцов различных шин.

№	Модель шины	Номер образца															
		6				7				8				9			
		А	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г
1	И-502	-	51	49	Сл	-	15	16	7	-	10	11	10	-	9	8	4,5
2	И503	-	39	28	11	-	24	30	-	-	0,6	0,8	-	-	5	9	2
3	БИ-308	-	53	42	35	-	9	23	6,6	-	24	64	24	-	2,4	6	1,8
4	Кама Грант	-	20	18	5,6	-	13	32	3	-	10	42	10	-	10	36	-
5	030310 БР»60»	-	39	38	17,7	-	14	8	-	-	12	45	13	-	9	35	7
6	175/70R14	-	30	19	-	-	9	37	16	-	6	33	18	-	3	12	3
7	БЛ-85	-	67	64	-	-	25	41	-	-	7	21	6	-	8	21	6

А - сигнал комплексов металлов переменной валентности.

Б и В - сигналы от радикалов технического углерода: Б- широкий, В- узкий.

Г- сигнал серного радикала $g \approx 2,14+2,15$

Таблица 2. g -Фактор сигналов ЭПР-спектра.

№ образца	g -фактор линии ЭПР-спектра			
	Линия В	Линия Б	Линия А	Линия Г
6	2,003	2,015	5,0	2,14
7	2,003	2,015	4,0	2,14
8	2,003	2,015	Вблизи протектора этих сигналов нет	2,14
9	2,003	2,015	4,2	2,14

В качестве примера на рис.3 представлена зависимость интенсивности сигналов ЭПР тех. углерода от номера образца для шины БЛ-85.

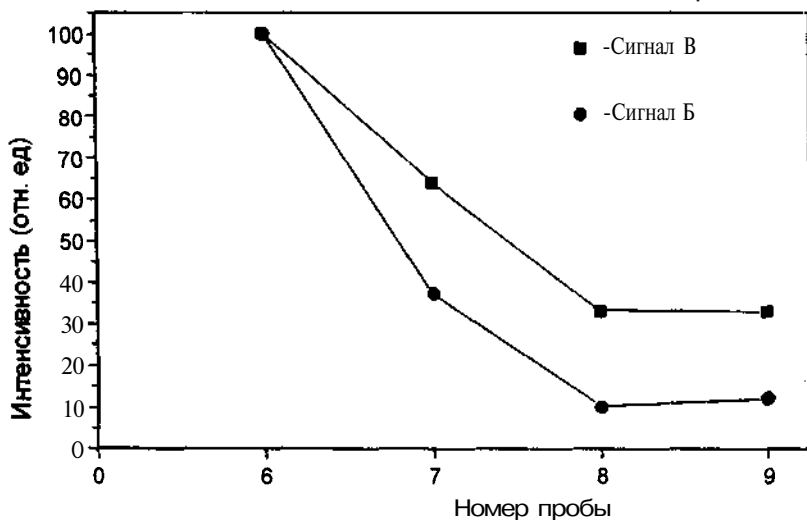


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР радикалов технического углерода.

Сигнал Б имеет более высокую ширину линии по сравнению с сигналом В. Этот факт означает, что сигнал Б обусловлен **делокализованным** электроном, В - **локализованным**. Интенсивность сигнала ЭПР при приближении к протектору от свободных радикалов тех. углерода уменьшается и для сигнала Б исчезает практически полностью.

С точки зрения **физико-химии** полимеров уменьшение интенсивности сигнала Б означает, что в этом случае образуются более прочные цепочки **вследствие** образования дополнительных связей через частицы тех. **углерода**, которые имели **делокализованный** л - электрон. Присутствие сигнала В от локализованного электрона во всех пробах образцов шин нежелательно, поскольку это будет приводить к деструктивным процессам в шинах. Сигнал Г, как уже говорилось, принадлежит радикалам серы. И этот сигнал, согласно литературным данным, является индикатором величины адгезии резины к корду. Присутствие этого **сигнала**, а следовательно, радикалов серы в шинах, свидетельствует о неполном завершении процесса вулканизации, а вблизи корда о плохой адгезии, так как радикалы серы будут участвовать в дополнительном **сульфидировании** латуни с образованием хрупкой пленки сульфида меди.

Проведенные нами исследования методом ЭПР образцов шины фирмы "Гудйир" (Германия) показали отсутствие сигнала от серного радикала и ионов Со (рис. 4). Это свидетельствует о полном завершении процесса вулканизации при производстве данных шин.

Согласно табл. 1, из всех исследованных образцов отечественных шин лучшей протекторной частью обладает шина марки И-503, а лучшей адгезией корда к резине -

шины марки И-503 и 030310 БР «60». **Наиболее** худшими параметрами обладает шина марки БИ - 308.

На основании литературных данных, а также учитывая результаты проведенного нами исследования различных образцов отечественных шин, можно **заключить**, что существующие рецептуры не позволяют получить требуемого уровня комплекса свойств адгезионного соединения.

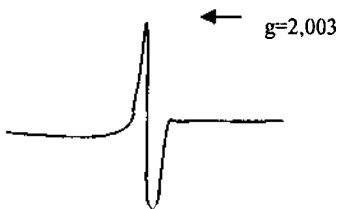


Рис. 4. Вид спектра ЭПР образцов, вырезанных из шин фирмы "Гудйир".

2. Влияние структуры полисульфидных олигомеров на свойства резин.

Известны работы по исследованию механизма влияния на свойства резин **органополисульфидов**, как составляющих промоторов адгезии. Однако механизм этот многофункциональный и до конца не выяснен. В литературе отсутствуют работы о влиянии характеристик используемых полисульфидных олигомеров на свойства **обкладочных** резиновых смесей.

В работе использовались образцы **ПСО**, полученные по существующей промышленной технологии, а также через соли Бунте, характеристики которых представлены в табл. 3.

Отметим, что образцы № 8,9 имеют максимальное содержание SH- групп, № 14- **максимальное** количество разветвляющего агента, в то время как образцы, полученные через соли Бунте (4-9,12), не содержат разветвляющего агента вообще.

Исследовалось влияние количества ПСО в резиновой смеси, содержание **SH-групп** и разветвляющего агента в ПСО на технологические, **вулканметрические**, адгезионные и физико-механические показатели резиновых смесей и **вулканизатов**.

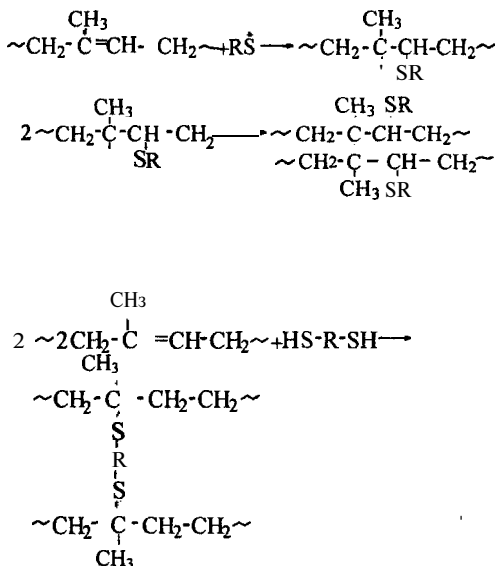
Анализ полученных результатов позволяет заключить, что состав и количество ПСО оказывает существенное влияние на кинетику вулканизации и свойства получаемых вулканизатов.

В частности, увеличение количества ПСО в смеси приводит к уменьшению скорости вулканизации, увеличению минимального и максимального крутящего момента **вулканизационной кривой**, повышению стойкости к реверсии.

Ввод ПСО в резиновую смесь приводит к увеличению условной прочности при растяжении, условного напряжения при удлинении 300%, адгезии (**Н-метод**). Причем введение линейного ПСО позволяет улучшить показатели при меньших количествах **олигомера**, по сравнению с разветвленным ПСО.

Скорость вулканизации смесей практически не зависит от степени разветвленности ПСО. Условное напряжение при растяжении 300% очень мало зависит от степени разветвленности а условная прочность при растяжении возрастает с ее ростом.

С последующей рекомбинацией:



Образование С-С связей обеспечивает повышенную стойкость к реверсии **вулканизатов**.

На основании полученных данных было определено оптимальное содержание ПСО в резиновой смеси и его характеристики: количество ПСО 3-5 **мас.ч.** на 100**мас.ч. каучука**, содержание **SH-групп** ~ 3% **мас.**, разветвляющего агента -2% **мол.**

3. Механизм влияния полисульфидных олигомеров на свойства межфазного слоя резина-латунированный корд.

Для исследования влияния полисульфидных олигомеров на свойства межфазного слоя резина-латунированный корд в состав промышленных смесей для брекерных резин вводились ПСО, полученные через соли Бунте и по промышленной технологии **-НВБ-2** (табл.4).

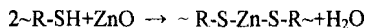
Таблица 4.Содержание ПСО и НВБ-2 в исследуемых смесях.

Ингредиенты, мас.ч.	Образцы				
	1	2	3	4	5
Сера полимерная	6,3	-	-	-	-
НВБ-2	-	3,3	5,3	-	-
ПСО	-	-	-	3,3	5,3

Расширенные испытания модифицированных резиновых смесей показали следующее (табл.5):

-улучшились эластическое восстановление и **когезионная** прочность,

-уменьшилась пластичность и несколько увеличилась вязкость по **Муни**. Это нельзя объяснить **скорчингом** резиновых смесей, так как показатель скорости **подвулканизации** модифицированных составов изменился весьма незначительно. Возможно, это связано с тем, что ПСО может при низких температурах **отверждаться** по следующей схеме :



Следует отметить, что при температуре более 100°C **меркаптидная** связь может быть легко **разрушена**, то есть является термолабильной. Учитывая, что содержание ПСО в резиновой смеси невелико (не более 5%), влияние этой реакции на изменение пластичности и вязкости по Муни должно быть минимальным.

Таблица 5. Результаты расширенных физико-механических испытаний резиновой смеси для **обрезинивания металлокордного** брекера легковых **радиальных** шин.

Показатели	Образцы				
	1	2	3	4	5
Свойства невулканизованных смесей					
Пластичность	0,29	0,16	0,16	0,18	0,16
Эластическое восстановление, мм	1,25	1,43	1,48	1,48	1,53
Вязкость по Муни , ед. Муни	90,0	98,0	97,0	95,0	96,0
Сопротивление подвулканизации при 130°C, T5, мин	14,4	13,6	12,8	13,3	14,4
T35, мин	17,3	16,8	16,2	18,8	17,3
Клейкость по Тель-Так, при времени дублирования, сек 6, МПа	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3
сек15	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
Условна прочность при растяжении , МПа	1,0	1,4	1,4	1,4	1,3
Свойства вулканизатов при 155°C 15 мин.					
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	20	14	13,6	13,7	13,9
Условная прочность при растяжении , МПа	22,4	28,6	28,3	27,8	28,0
Относительное удлинение при разрыве, %	345	560	570	560	570
Сопротивление раздиру , кН/м	110	126	135	129	132
Коэффициент теплостойкости при 100°C по условной прочности при растяжении	0,66	0,71	0,71	0,74	0,70
Коэффициент теплового старения при 100°C x 72 час. по усл. прочности	0,55	0,51	0,53	0,57	0,59
Усталостная выносливость при многократном растяжении на 150%, тыс. циклов	12,3	51,7	54,5	49,4	50,1
Твердость по Шору, усл. ед., 23°C	77	69	68	67	67
100°C	75	63	62	61	61
Эластичность по отскоку, % 23°C	33	31	30	34	31
100°C	45	41	42	46	43
Теплообразование, °C Т обр.	62	64	59	60	61
Е ост.	1,9	1,9	3,1	4,4	3,2
Прочность связи с м/к 4Л27, Н-метод, Н	400	305	254	276	265
н.у. 100°C	365	286	216	237	233

Введение ПСО позволило существенно увеличить прочность при **растяжении**, относительное удлинение, прочность на **раздир**, теплостойкость, повысить примерно в 4 раза стойкость к динамическим нагрузкам. Вместе с тем несколько уменьшается условное напряжение при 300% удлинении, твердость по Шору и адгезия к латуни .

Увеличение прочностных показателей модифицированных смесей можно объяснить следующим образом. В образцах содержащих соли **кобальта**, происходит взаимодействие последних с ПСО. Образуются комплексы, которые затем распадаются на сульфид кобальта и серосодержащие продукты. Последние диффундируют в матрице каучука к границе полимер-металл со значительно меньшими скоростями, чем сера: Замедляется процесс обеднения серой матрицы **каучука**, что согласуется с полученными экспериментальными результатами.

Для дальнейшего исследования влияния состава смеси на свойства получаемых **вулканизатов** были изготовлены образцы, в которых отношение массовых частей ПСО и полимерной серы **варьируется**. Состав вулканизирующих систем представлен в табл.6. Физико-механические свойства вулканизатов представлены в табл.7.

Таблица 6. Состав вулканизирующих систем резиновых смесей.

Ингредиенты	Содержание, мас.ч.					
Номер образца	11	12	13	14	15	16
Сера техническая	1	1	2	1	1	1
Сера полимерная	6	-	-	1	2	3
САЦ	1	1	1	1	1	1
ПСО	-	3	3	3	3	3

Таблица 7. Физико-механические свойства вулканизатов.

	Образцы					
Показатели	11	12	13	14	15	16
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	16,0	15,5	16,1	16,0	17,1	16,9
Условная прочность при растяжении, МПа	22,2	23,9	24,3	23	21,9	21,7
Прочность связи резины с м/к 9Л15/27, Н-метод Н	300	290	279	307	312	331
Относительное удлинение при разрыве, %	370	350	460	450	425	375
Остаточное удлинение при разрыве, %	16	22	28	16	14	14

С целью изучения механизма влияния ПСО на свойства резиновых вулканизатов образцы были исследованы методом **ЭПР-спектроскопии**. Отметим, что в спектрах образцов вулканизатов резиновых смесей, в рецептуру которых вошел ПСО, сигнал радикалов серы не обнаружен. Поэтому наблюдения велись за сигналами радикалов тех. углерода. Как уже отмечалось ранее, тех. углероду принадлежат два **сигнала**, один из которых обусловлен **делокализованным** электроном и имеет более высокую ширину линии по сравнению с другим сигналом, обусловленным локализованным электроном. Параметры спектра представлены в табл.8 и на **рис.5**.

Таблица 8. Параметры узкой линии сигнала ЭПР тех.углерода.

№ образца	m, 10 ⁻⁶ кг	Интенсивность узкой линии ЭПР, усл. ед.	Интенсивность, нормированная на m образца, /I ₀ , %	Ширина, Э
11*	76	85	100	10
12	52	25	43	10
13	75	50	60	10
14	71	32	41	12
15	58	23	36	13
16	90	33	33	15

* За 10 принята интенсивность 11^{го} образца.

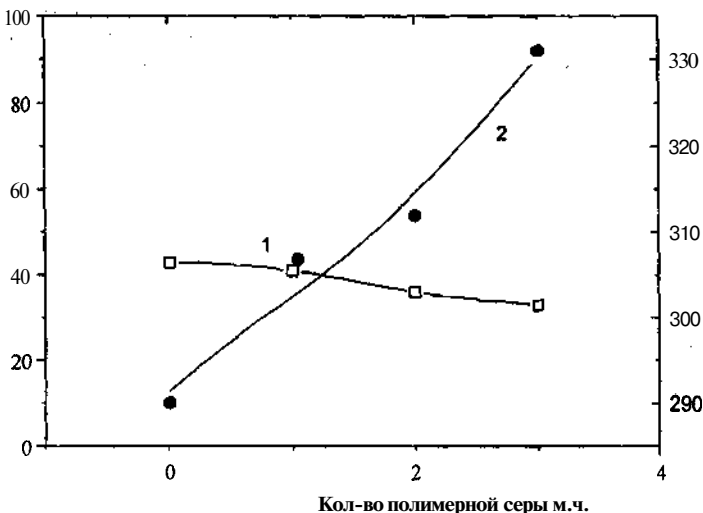
$I/I_0, \%$ A, H 

Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности узкой линии сигнала ЭПР от тех. углерода (1), адгезии (2) от количества полимерной серы в композиции. Содержание ПСО составляет 3 мас.ч.

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что при введении небольших количеств полимерной серы в композицию, в состав которой входит ПСО, происходит возрастание адгезии, условного напряжения при удлинении 300%. Относительная интенсивность сигнала ЭПР сажи композиции без ПСО, но с 6 мас.ч. полимерной серы, значительно выше, чем его интенсивность для композиции с 3 мас. ч. ПСО без полимерной серы. Введение небольших добавок полимерной серы в композицию с ПСО позволяет **еще** более снизить **интенсивность** этого сигнала.

Подобный ход экспериментальных зависимостей можно объяснить следующим образом. Введение полимерной серы в композицию приводит к дополнительному сшиванию макромолекул каучука. Однако в присутствии ПСО в этот процесс больше вовлекается технический углерод, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности сигнала ЭПР.

Для объяснения характера зависимости адгезии от количества введенных в композицию ПСО и полимерной серы, образцы были исследованы методом **электронно-зондового** микроанализа. Исследованию подвергались составы 11,12 и 15 (табл.6). Предварительно для этих составов была измерена адгезия к латунированным грибкам, а затем образцы резин были отделены от латунных грибков методом катодного отслаивания. Изучался элементный состав поверхностей резин, бывших в контакте с **латунью**, глубина проникновения до 1 мкм. Элементный состав представлен в табл.9.

Таблица 9. **Элементный** состав поверхности резины.

№ образца	Процентное содержание химических элементов, % мас.							Адгезия к латунированным грибкам, 10^4 Н/м^2
	S	Ca	K	Fe	Zn/Cu	Si	Zn	
11	71,31	-	-	-	3	7,14	21,6	2,29
12	41,54	2,02	2,9	-	0,5	36,5	18,2	1,85
15	60,4	3,4	-	2,4	1,5	13,43	20,4	3,88

Полученные нами экспериментальные результаты согласуются с литературными данными. Известно, что хорошая адгезия наблюдается при больших соотношениях **сера/ускоритель**. Это соответствует рецептуре образца **11**, содержащего 6 мас.ч. полимерной серы. Большое содержание серы на поверхности (табл.9) свидетельствует об образовании «клеящего» **нестехиометрического** сульфида меди. Отметим, однако, что для данного образца наблюдается самая высокая по сравнению с другими образцами интенсивность сигнала ЭПР сажи, что свидетельствует о его склонности к **деструкции** в условиях теплового старения.

Соотношение **сера/ускоритель** для композиции с ПСО, но без полимерной **серы-низкое**, адгезия ухудшается (образец 12). Низкое содержание серы на исследуемой поверхности резины прежде всего объясняется ее малым содержанием в исходной **смеси**, так как введение ПСО, **содержащего** в своем составе до **40%мас.** химически связанной серы, в количестве **3мас.ч.** не компенсирует потери по сравнению с композицией с полимерной серой. Во-вторых, как уже упоминалось ранее, ПСО взаимодействует с серой и уменьшает скорость ее диффузии к границе раздела резина- латунированный корд. С другой стороны, электроотрицательность полисульфидного звена серы приводит к возникновению положительного потенциала на поверхности подложки. Это согласуется с данными **квантовохимических** расчетов адсорбции серы на **поверхности** меди. Согласно известным литературным данным, процесс **сульфидирования** латуни регулируется пленкой оксида **цинка**, полупроводника. Введение в состав композиции ПСО, видимо, тормозит диффузию ионов цинка к поверхности, в то время как на диффузию меди это влияет мало, так как ионы Si^* мигрируют не промежуточно, а преимущественно вдоль границы зерен слоя оксида цинка. Этим, видимо, объясняется самое высокое содержание меди на поверхности резины по данным **электронно-зондового микроанализа**. Образуется так называемая «плохая» пленка Cu_2S , имеющая в своем составе низкое отношение S/Cu. Имеются **свидетельства**, что такие пленки состоят из более крупных, чем «хорошие» пленки, кристаллитов. Адгезия падает. Поскольку для этого образца наблюдается увеличение условной прочности при растяжении, можно предположить, что разрыв при отслаивании от латунированного грибка происходит именно по сульфидной пленке.

При введении в композицию резиновой смеси с ПСО Полимерной серы в количестве **3мас.ч.**, соотношение **сера/ускоритель** возрастает, адгезия к грибкам возрастает (образец **15**). Соотношение **Zn/Cu** промежуточно по сравнению с этим показателем для образцов **11** и **12**. Относительная интенсивность сигнала ЭПР сажи самая низкая по сравнению с образцами **11** и **12**, поэтому следует ожидать повышенной термостойкости резины такого состава.

Таблица 10. Состав резиновых смесей для обрешивания металлокордного брекера легковых радиальных шин.

Ингредиенты	Содержание, мас.ч.	
	1 вариант	2 вариант
СКИ-3	80,0	80,0
НК	20,0	20,0
Сера полимерная	6,3	2,0
ПСО	-	5,3
Сульфенамид М	1,0	1,0
Сантогард РVI	0,2	0,2
Сера техническая	1,0	1,0
Белила цинковые	8,0	8,0
Канифоль сосновая	1,0	1,0
Диакон ФП	2,0	2,0
Стеарин технический	2,0	2,0
Масло ПН-6	4,0	4,0
Тех. углерод П -245	58,0	58,0
Дисолен К	1,0	1,0

Таблица 11. Результаты расширенных физико-механических испытаний резиновых смесей для обрешивания металлокордного брекера легковых радиальных шин.

Показатели	Номер смеси	
	1 вариант	2 вариант
Свойства невулканизованных смесей		
Пластичность	0,33	0,32
Эластическое восстановление, мм	0,65	0,82
Вязкость по Муни, ед. Муни	69,5	72
Сопротивление подвулканизации при 130°C, Т5, мин	6,4	5,8
Т35, мин	15,5	13,7
Условная прочность при растяжении, МПа	0,8	0,8
Свойства вулканизатов при 155°C 15 мин.		
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	17,2	16,7
Условная прочность при растяжении, МПа	25,7	24,2
Относительное удлинение при разрыве, %	421	417
Сопротивление раздору, кН/м	127	126
Коэффициент теплостойкости при 100°C по условной прочности при растяжении	0,61	0,59
Коэффициент теплового старения При 100°C x 72 час. по усл. прочности	0,23	0,24
Твердость по Шору, усл. ед., 23°C	74	74
100°C	71	71
Эластичность по отскоку, %, 23°C	30	33
100°C	45	51
Гистерезисные потери, К/Е, н.у.	0,28	0,26
100°C	0,17	0,15
Прочность связи с м/к 4Л27, Н-метод, Н, н.у.	328	359
100°C	288	302

Таким образом, введение 2-Змас.ч. ПСО в композиции с **2-3мас.ч** полимерной серы позволяет получать показатели на уровне композиции с 6 мас.ч. полимерной серы. При этом регистрируемый сигнал радикалов сажи имеет значительно меньшую интенсивность, по сравнению с композициями с 6мас.ч. полимерной серы без ПСО. Это свидетельствует о возможности изготовления адгезионных соединений, более стойких к процессам **распада**, что подтверждается данными расширенных испытаний, проведенных в ЦЗЛ ОАО «Нижнекамскшина». Состав испытываемых резиновых смесей представлен в **табл.10**, результаты физико-механических испытаний в табл. **11**. Как следует из данных табл. 11, существенно возрастает адгезионная прочность, уменьшаются **гистерезисные** потери. Кроме того, происходит экономия дорогостоящего импортного ингредиента - полимерной серы. На основании установленных в работе закономерностей на заводе массовых шин ОАО «Нижнекамскшина» выпущена опытно-промышленная партия шин размера **185/65-R14** модели **"И-394"** в количестве 1000 штук. В результате проведенных стендовых испытаний установлено, что брак по отслоению резины от **металлокорда** уменьшился на 44%, ходимость увеличилась на 8%. Ожидаемый годовой экономический эффект при выпуске 5млн. штук **составит 2.5млн. руб..**

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана рецептура брекерной резиновой смеси с использованием полисульфидных **олигомеров**, обладающая улучшенным комплексом адгезионных и эксплуатационных характеристик по сравнению с промышленной.
2. Установлены оптимальные характеристики ПСО и его содержание в резиновой смеси: дозировка 3-5 м.ч., содержание **SH** - групп - 3% **мас.**, разветвляющего агента - 2% **мол.**
3. На основании результатов, полученных методом **электронно-зондового микроанализа**, предложен механизм влияния ПСО на формирование полисульфидной пленки в межфазной области резина - **металлокорд**.
4. Установлена корреляционная зависимость между интенсивностью сигналов ЭПР радикалов тех. углерода и физико-механическими показателями **вулканизатов**.
5. Разработан эффективный экспресс - метод **оценки** качества покрышек.
6. На **основании** разработанной рецептуры брекерной резиновой смеси с использованием ПСО изготовлена опытно-промышленная партия шин размера 185/65-R14 модели **"И-394"** в количестве 1000 штук. В результате проведенных стендовых испытаний установлено, что брак по отслоению резины от **металлокорда** уменьшился на 44%, работоспособность (ходимость) увеличилась на 8%. Ожидаемый годовой экономический эффект при выпуске 5млн. штук **составит 2.5млн. руб.**

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Некоторые аспекты влияния рецептурных факторов на прочностные свойства шин / М.И. Актвов, С.И. Вольфсон, Т.Ю. Миракова, Е.С. Нефедьев, Ю.Н. Хакимуллин; КГТУ.- Казань, 2001.-80с.
2. Electron spin echo study of thiokol rubber to copper alloy bonding / E.S.Nefediev, T.Yu. Mirakova, M.K. Kadirov, M.I. Ayupov // The book of the texts of conf."IRC-97".- Malaysia, 1997.-P.632-633.
3. Вулканизация диеновых **каучуков** полисульфидными **олигомерами** / Ю.Н. Хакимуллин, Д.С. Иоффе, Е.С. Нефедьев, С.И. Вольфсон, М.И. Актвов // Сб. трудов 7 Российской научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье, материалы, **технология**".- М., 2000.- С.220-222.

4. Изучение методом ЭПР влияния рецептурных факторов на свойства резин для производства шин / Т.Ю. Миракова, М.И. Аюпов, С.И. Вольфсон, Е.С. Нефедьев // Сб. трудов 1 Всероссийской конференции по каучуку и резине.- М., 2002.- С.87-88.
5. Исследование образцов радиальных шин АО Нижнекамскшина методом ЭПР / М.И. Аюпов, С.И. Вольфсон, Т.Ю. Миракова, Е.С. Нефедьев, Ю.Н. Хакимуллин //Сб. трудов 8 Российской научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология".- М., 2001.- С.281.
6. Пат. 2120621 Россия, МКИ 6 G 01 N 24/10, О 01 L 33/20. Ячейка для исследования короткоживущих парамагнитных частиц / М.К. Кадаров, Е.С. Нефедьев, А.Г. Сафиуллин, М.И. Аюпов.

Соискатель



Аюпов М.И.

Заказ 16

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ
420015, г.Казань, ул. К.Маркса, 68